

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-216921

(43)Date of publication of application : 19.08.1997

---

(51)Int.Cl.

C08F283/01

---

(21)Application number : 08-023697

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 09.02.1996

(72)Inventor : FUJITA EIJI  
HIOKI MASANOBU  
SHIBA YOSHITO  
HATA KIYOMI

---

## (54) WATER DISPERSED GRAFT POLYMER AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water dispersed graft polymer having excellent long-term storage stability even though it is high in the concentration of a solid material, and forming a coating of excellent flexibility, hardness, adhesion with various base materials, anti-chemicals property, and weather resistance.

SOLUTION: This is a water dispersed graft polymer particles having a volume-based median diameter of 0.5–2 $\mu$ m and a maximum diameter of not more than 10 $\mu$ m, and manufactured by copolymerizing (A) 35–90wt.% of a polyester resin having a number averaged molecular weight of not less than 7,000, an average unsaturated group due to radical polymerization of 0.1–1.2 per molecule, and an average carbon number of not less than 5.3 and (B) 65–10wt.% of a monomer to be radical-polymerized contg. a monomer contg. a carboxyl group and to be radical-polymerized.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-216921

(43)公開日 平成9年(1997)8月19日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 283/01

識別記号

MR Z

庁内整理番号

F I

C 0 8 F 283/01

技術表示箇所

MR Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平8-23697

(22)出願日 平成8年(1996)2月9日

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 藤田 英二

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 日置 正信

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 志波 賢人

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 グラフト重合体の水分散体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高固形分濃度であっても長期の貯蔵安定性に優れ、形成される被膜が可撓性、硬度、各種基材との密着性、耐薬品性、耐候性等に優れるグラフト重合体の水分散体を提供する。

【解決手段】 (A)数平均分子量が7,000以上であり、1分子当たり平均0.1~1.2のラジカル重合性不飽和基を有し、かつ構成モノマーの平均炭素数が5.3以上であるポリエステル樹脂35~90重量%に、(B)カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体65~10重量%を重合してなるグラフト重合体の微粒子が、体積基準でメジアン径が0.5~2 $\mu$ mで、かつ最大粒径が10 $\mu$ m以下である微粒子として水媒体中に分散していることを特徴とするグラフト重合体の水分散体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 数平均分子量が7,000以上であり、1分子当たり平均0.1~1.2個のラジカル重合性不飽和基を有し、かつ構成モノマーの平均炭素数が5.3以上であるポリエステル樹脂35~90重量%に、(B) カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体65~10重量%を重合してなるグラフト重合体の微粒子が、体積基準でメジアン径が0.5~2 $\mu$ mで、かつ最大粒径が10 $\mu$ m以下である微粒子として水媒体中に分散していることを特徴とするグラフト重合体の水分散体。

【請求項2】 グラフト重合体の酸価が5~60mgKOH/gであり、グラフト重合体中のカルボキシル基の一部が塩基性化合物によって中和されている請求項1記載のグラフト重合体の水分散体。

【請求項3】 ラジカル重合性不飽和基を有しないモノマー成分であらかじめ目標よりも高分子量のポリエステル樹脂を合成しておき、これをラジカル重合性不飽和基を有するモノマーによって解重合して、目標とする分子量のポリエステル樹脂を得、このポリエステル樹脂に、カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体を重合させてグラフト重合体を形成させ、このグラフト重合体を水媒体と攪拌下に接触させて、水媒体中に微分散させることを特徴とする請求項1記載のグラフト重合体の水分散体の製造方法。

【請求項4】 グラフト重合体を、さらに塩基性化合物で中和してあるいは中和しつつ、水媒体と攪拌下に接触させて、水媒体中に微分散させることを特徴とする請求項3記載のグラフト重合体の水分散体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、グラフト重合体の水分散体、例えばポリエステル-アクリル樹脂グラフト重合体の水分散体及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、環境保護、省資源、消防法等による危険物規制、職場環境の改善等の点から、特に塗料、インキ、接着剤分野や繊維、フィルム、紙製品等の加工分野では、有機溶剤の使用量を減らす、所謂「脱溶剤化」の方法が模索されており、その有力な方法として、各種樹脂を水媒体に微分散して、これを液状化するという「水分散化技術」が注目されている。

【0003】ところで、ポリエステル樹脂は上記の分野において、顔料分散性、形成される被膜の可撓性及び各種基材への密着性に優れていることから、ポリエステル樹脂の水分散化についてもこれまでに数多くの提案がなされている。このうちのポリエステル-アクリル樹脂グラフト重合体の水分散体は、グラフト重合体中のポリエステル樹脂部分をコア、アクリル樹脂部分をシェルとな

るようにコア-シェル構造の微粒子を形成すれば、ポリエステル樹脂水分散体で問題となる貯蔵中の加水分解を抑えることができ、このグラフト重合体で皮膜を形成すれば、ポリエステル樹脂の長所のうえに、アクリル樹脂の長所である優れた硬度、耐薬品性、耐汚染性、耐候性等が付与できる。

【0004】このようなポリエステル-アクリル樹脂グラフト重合体の合成方法としては、(1)例えば特開平1-129072号公報に開示されているように、ポリエステル樹脂とアクリル樹脂とを別々に合成しておき、その後に両者を混合して部分的に反応させる方法と、

(2)例えば、米国特許3,634,351号、特公昭57-57065号公報、米国特許4,517,322号、特開昭48-14778号公報、特公昭55-34190号公報、特公昭55-34191号公報、特開平1-110552号公報、特開平5-279621号公報等に開示されているように、ラジカル重合性不飽和基を有するポリエステル樹脂あるいはアルキド樹脂の存在下、 $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸を含むラジカル重合性単量体をグラフト重合させる方法が知られている。

【0005】このうち、前者は本質的に3段階からなる合成方法であり、しかも混合後の反応は高温を要するため、反応制御が難しく、ゲルを生じやすいという問題がある。これに対して後者の方法は、本質的に2段階の反応で合成が達成されることから経済的に有利であるものの、(a)この方法が、所謂アルキド樹脂を対象とする場合には、樹脂中へのラジカル重合性不飽和基の導入は概して容易であるものの、樹脂の分子量が低いために、形成される被膜の可撓性及び耐水性に劣るという問題がある。また、(b)高分子量のポリエステル樹脂を対象とする場合には、樹脂の合成に高温、長時間を要することから、ラジカル重合性不飽和基の導入の制御が難しく、その結果、樹脂の合成時にゲル化したり、次工程でのグラフト重合の際に期待通りにグラフトしない、あるいは、反応液の著しい増粘やゲル化を起こし易いという問題がある。さらには、ポリエステル-アクリル樹脂グラフト重合体の水分散体には、特にグラフト重合体中に占めるポリエステル樹脂の重量比が高い場合に、(c)ポリエステル樹脂に由来する部分の親水性が高いため、水分散化の時点でコア(ポリエステル樹脂)-シェル(アクリル樹脂)構造が形成され難く、たとえ形成されても、貯蔵中にこの構造が崩れ、ポリエステル樹脂部分が微粒子表面に移行して加水分解を受け、その結果、水分散体の貯蔵安定性が十分には確保されない、という問題があり、これらの問題を解決することが望まれていた。

【0006】これに対して、特開平6-256437号公報には、再分散性、貯蔵安定性に優れたポリエステル-アクリル樹脂グラフト重合体の水分散体及びその製造

方法が開示されている。これには、重合性不飽和基含有ジカルボン酸成分の含有率に関する記述はあるものの、上述(b)に対する効果的な解決方法は開示されておらず、しかも、後述の実施例の項で明らかにするように、本発明者らの検討の結果、前記(c)についても、その貯蔵安定性はなお不十分であることが判明した。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題はこのような問題を解決するものである。すなわち、本発明の課題は、第1に、1)外部添加された乳化剤を含まず、しかも有機溶剤を含まないか、あるいは、その含有量が十分低減された、2)高固形分濃度であっても貯蔵安定性にきわめて優れた、3)前記のようなポリエステル樹脂及びアクリル樹脂両者の長所を併せ持った被膜が得られるグラフト重合体の水分散体を提供することにある。また、第2に、高分子量ポリエステル樹脂中にラジカル重合性不飽和基を導入するに際し、副反応やゲル化を伴わず、しかもほぼ定量的にラジカル重合性不飽和基を導入することで前記(b)の問題を解決することができるグラフト重合体の水分散体の製造方法を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、以下の2つの事実を見出すことで本発明に到達した。事実の第1は、ポリエステル-アクリル樹脂グラフト重合体のポリエステル樹脂が特定の平均分子量のもので、ある程度疎水性であり、平均炭素数が5.3以上のモノマーで構成されており、しかも、ポリエステル-アクリル樹脂グラフト重合体微粒子の粒径が特定範囲内であれば、水分散体の貯蔵安定性が著しく改善されることである。

【0009】事実の第2は、ラジカル重合性不飽和基を有しないモノマー成分であらかじめ高分子量のポリエステル樹脂を合成しておき、これをラジカル重合性不飽和基を有するモノマーによって解重合して、目標とする分子量のポリエステルとし、特定量のラジカル重合性不飽和基をポリエステル中に導入しておき、このようなポリエステルをグラフト重合すると、グラフト重合の際に反応液の著しい増粘現象やゲル化は起こらないことが可能となることである。

【0010】すなわち、本発明の要旨は、第1に、

(A)数平均分子量が7,000以上であり、1分子当たり平均0.1~1.2個のラジカル重合性不飽和基を有し、かつ構成モノマーの平均炭素数が5.3以上であるポリエステル樹脂35~90重量%に、(B)カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体65~10重量%を重合してなるグラフト重合体の微粒子が、体積基準でメジアン径が0.5~2 $\mu$ mで、かつ最大粒径が10 $\mu$ m以下である微粒子として水媒体中に分散していることを特徴とするグラフト重合体

の水分散体である。第2に、ラジカル重合性不飽和基を有しないモノマー成分であらかじめ目標よりも高分子量のポリエステル樹脂を合成しておき、これをラジカル重合性不飽和基を有するモノマーによって解重合して、目標とする分子量のポリエステル樹脂を得、このポリエステル樹脂に、カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体を重合させてグラフト重合体を形成させ、このグラフト重合体を水媒体と攪拌下に接触させて、水媒体中に微分散させることを特徴とするグラフト重合体の水分散体の製造方法である。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。

(ポリエステル樹脂)本発明におけるポリエステル樹脂は、本来それ自身は水に分散または溶解しない本質的に水不溶性のものであり、多塩基酸、多価アルコール類より実質的に合成されるものである。以下にポリエステル樹脂の構成成分について説明する。

【0012】多塩基酸のうちの芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等をあげることができ、必要に応じて耐水性を損なわない範囲で少量の5-ナトリウムスルホイソフタル酸を用いることができる。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、水添ダイマー酸等を挙げることができ、脂環族ジカルボン酸としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸とその酸無水物等をあげることができる。

【0013】全酸成分に占める芳香族多塩基酸の含有率は、50~90モル%が好ましい。90モル%を越えると該ポリエステル樹脂が汎用の有機溶剤に溶解し難くなり、一方、50モル%未満、すなわち脂肪族多塩基酸及び/または脂環族多塩基酸の含有率が50モル%を越えると、形成される被膜の硬度、耐汚染性、耐水性が低下する傾向があり、脂肪族及び/または脂環族のエステル結合が芳香族エステル結合に比して耐加水分解性が低いために、水分散体の貯蔵安定性が低下することがある。形成される被膜の他の性能とバランスをとりながらその加工性を向上させる点において、芳香族多塩基酸としてテレフタル酸を用いることが最も好ましい態様である。

【0014】一方、多価アルコールのうちのグリコールとして、炭素数2~10の脂肪族グリコール、炭素数が6~12の脂環族グリコール、エーテル結合含有グリコールを挙げることができる。炭素数2~10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1,2-アロピレングリコール、1,3-アロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メ

チル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等、炭素数6~12の脂環族グリコールとしては、1, 4-シクロヘキサジメタノール等を挙げることができる。エーテル結合含有グリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドをそれぞれ1~数モル付加して得られるグリコール類、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールも必要により使用しうる。ただし、後述するように、エーテル構造はポリエステル樹脂の親水性を増大させるため、後述の構成モノマーの平均炭素数が5.3以上となるような範囲で使用しなければならない。

【0015】本発明で使用されるポリエステル樹脂は、必要に応じて3官能以上の多塩基酸及び/または多価アルコールを共重合することができるが、3官能以上の多塩基酸としては(無水)トリメリット酸、(無水)ピロメリット酸、(無水)ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)等が使用される。一方、3官能以上の多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が使用される。3官能以上の多塩基酸及び/または多価アルコールは、全酸成分あるいは全アルコール成分に対し5モル%以下、好ましくは3モル%以下の範囲で共重合されるが、5モル%を越えるとポリエステル樹脂の長所である被膜の可撓性が発現され難くなる。

【0016】また、必要に応じて、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の脂肪酸やそのエステル形成性誘導体、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、シクロヘキサン酸、4-ヒドロキシフェニルステアリン酸等の高沸点の一塩基酸、ステアリルアルコール、2-フェノキシエタノール等の高沸点のモノアルコールを使用してもよい。

【0017】かかるポリエステル樹脂は、前記のモノマー類より公知の方法を用いて合成される。ここで、ポリエステル樹脂中にラジカル重合性不飽和基を導入する方法としては、ラジカル重合性不飽和基を有するモノマーを含む系において、できる限り低温、短時間で重合反応を行い、反応生成物を次工程でジエポキシ系化合物、ジイソシアネート系化合物、ビスオキサゾリン系化合物等から選ばれる鎖延長剤と混合し、短時間反応させることにより高分子量化を図る方法が好ましい態様として例示される。しかし、副反応やゲル化を伴わず、しかもほぼ定量的にラジカル重合性不飽和基を導入する方法とし

ては、次なる解重合を伴う方法が最も好ましい態様である。

【0018】すなわち、ラジカル重合性不飽和基を有しない構成モノマーを用いて、あらかじめ目標よりも高分子量のポリエステル樹脂を合成しておき、これにラジカル重合性不飽和基を有するモノマーを添加し、不活性雰囲気、常圧~加圧系で解重合を行うことで、ラジカル重合性不飽和基をポリエステル樹脂の分子中に導入する方法である。解重合反応は、一般に、高分子量ポリエステル樹脂の合成に必要な減圧系で反応を進める重縮合工程よりも低温で進行し、しかも短時間で反応が終了することから副反応やゲル化が起こり難い。さらに、後述するように、この方法に従えば、ポリエステル樹脂の分子量やラジカル重合性不飽和基の導入量を容易に制御することができる。

【0019】ラジカル重合性不飽和基を有するモノマーとしては、上記の不飽和脂肪酸に加えて、フマル酸、(無水)マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和二塩基酸、2, 5-ノルボルネンジカルボン酸(無水物)、テトラヒドロフタル酸(無水物)等の脂環族二塩基酸、p-イソプロピルフェノール、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス〔2-(2-プロピニル)フェノール〕、4, 4'-メチレンビス〔2-(2-プロピニル)フェノール〕等のフェノール類等を挙げることができる。ポリエステル樹脂の疎水性を考慮すると、不飽和脂肪酸や脂環族ジカルボン酸類が特に好ましい。また、上記例示化合物のうち、フマル酸、(無水)マレイン酸、2, 5-ノルボルネンジカルボン酸等の二塩基酸は高温安定性に比較的に優れるため、これらの化合物を含む系であらかじめ目標よりも高分子量のポリエステル樹脂を合成しておき、次工程で解重合を行う方法も好ましいポリエステル樹脂の合成方法である。

【0020】かかる方法にて合成されるポリエステル樹脂は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、ポリスチレン換算)で測定される数平均分子量が7,000以上でなければならない。7,000未満の場合、ポリエステル-アクリル樹脂グラフト重合体の水分散体から形成される被膜に十分な可撓性が付与されない。該ポリエステル樹脂の数平均分子量は10,000以上が特に好ましい。数平均分子量の上限については25,000以下が好ましい。25,000を越えるとポリエステル樹脂の製造時の操作性を悪化させるばかりでなく、グラフト重合の際に反応液が著しく増粘することがある。

【0021】さらに、ポリエステル樹脂の合成時及びグラフト重合の際のゲル化や増粘を抑えるために、ポリエステル樹脂中に導入されるラジカル重合性不飽和基は、1分子当たり平均1.2個以下、好ましくは1.0個以下でなければならない。かかる官能基の含有量は、次式

(1)で算出することができる。下限については0.1個以上が好ましい。0.1個未満ではグラフト化が高効率で進行したとしても、このようなグラフト重合体から得られた水分散体には優れた貯蔵安定性が期待できない。

$$\overline{M}_n \cdot \Sigma a_i / x$$

ただし、 $a_i$  はポリエステル樹脂  $x$  (g) に含まれるラジカル重合性不飽和基を有するモノマー  $A_i$  の含有量 (モル) であり、 $\overline{M}_n$  はポリエステル樹脂のGPC測定で得られる数平均分子量である。

【0023】上述の解重合を伴う合成方法によれば、解重合時に導入されるラジカル重合性不飽和基は1分子当たり平均1個を超えることがないため、制御が容易である。本発明でいうポリエステル樹脂の必要条件として、さらに次式(2)で定義される構成モノマーの平均炭素数が5.3以上でなければならない。

$$\Sigma (m_i \cdot b_i) / \Sigma m_i \quad (2)$$

ただし、 $m_i$  はポリエステル樹脂中の構成モノマー  $B_i$  の含有率 (モル%) であり、 $b_i$  は構成モノマー  $B_i$  の構造中、エステル結合に関与しない炭素原子の総数である。なお、エステル結合に関与しない構造中に、炭素原子又は水素原子以外の原子が含まれる場合、その原子と直接結合している炭素原子は除外する。またエステル結合に関与しない構造中の炭素原子が芳香環を形成するものであれば、その炭素数に1.5を乗じる。(テレフタル酸:9, ジエチレングリコール:2, トリチレングリコール:2)

【0025】かかる値が5.3未満の場合は、ポリエステル-アクリル樹脂グラフト重合体から、コア(ポリエステル)-シェル(アクリル)構造の水分散体が形成され難く、たとえ形成されても、ポリエステル樹脂部分の親水性が高いため、上記コア-シェル構造が壊れ易く、実質的に上記水分散体の貯蔵安定性に劣るという問題がある。構成モノマーの平均炭素数は、5.5以上、さらには5.8以上が好ましい。構成モノマーの平均炭素数の上限については、7.3以下が好ましく、7.3を超えると高価な構成モノマーを使用しなければならないか、あるいは長鎖の脂肪族化合物を多量に使用することになり、本発明の目的を損なうことになる。

【0026】(ラジカル重合性単量体)ポリエステル樹脂にグラフト重合されるラジカル重合性単量体は、カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体及びこれと共重合可能なラジカル重合性単量体より構成される。カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸、水性アルカリ媒体に接して容易にカルボン酸を発生するマレイン酸無水物、イタコン酸無水物、メタクリル酸無水物等を挙げることができ、これらの中から一種又は複数種を選んで用いることができる。最も望ま

い。

【0022】

【数1】

(1)

しいカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体はアクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸無水物である。

【0027】本発明においては、これらカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体の他にカルボキシル基を含有しないラジカル重合性単量体を併せて使用するのが通常である。これらカルボキシル基を含有しないラジカル重合性単量体としては広範囲なラジカル重合性単量体を挙げることができる。すなわち、アクリル酸、メタクリル酸のエステル類としてアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸- $n$ -ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸- $n$ -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸- $n$ -ヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル等、さらにはよく知られた単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、酢酸ビニル、ビニルエーテル類、 $N$ -ビニルピロリドン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $tert$ -ブチルスチレン、ビニルトルエン等を例示することができ、これらの中から一種または複数種を選んで用いることができる。

【0028】さらに、ラジカル重合性単量体混合物の成分数は2または2以上であることが望ましい。成分数が1であるカルボキシル基含有単量体のみの場合、ポリエステル樹脂に対するグラフト化が円滑に起こらず、良好な水分散体に導くことが難しい。第2成分であるアクリル酸やメタクリル酸のエステル類等との共重合によって始めて効率の高いグラフト化が行われる。

【0029】また、 $N$ -メチロールアクリルアミド、 $N$ -アルコキシルメチルアクリルアミドや $N$ -アルコキシルメチルメタクリルアミドを一成分としてグラフト重合に供すれば、ポリエステル樹脂中の水酸基や上記アクリル酸、メタクリル酸のヒドロキシルアルキルエステル中の水酸基と被膜形成時に架橋反応を行わせることができる。一方、グリシジルメタクリレート、ダイセル化学工業(株)製「CYCLOMER」M-100及びA-200、「セロキサイド」2000のようなエポキシ基含

有ラジカル重合性単量体を一成分として使用すれば、同様の自己架橋性を有する水分散体を調製することができる。

【0030】(グラフト重合)本発明におけるポリエステル-アクリル樹脂グラフト重合体の合成は、ポリエステル樹脂を有機溶剤中に溶解させ、これを70~150℃に加熱した状態で、前記ラジカル重合性単量体類及びラジカル重合開始剤を添加することによって実施される。ラジカル重合性単量体及び開始剤は一時に添加してもよいし、別々に一定時間を要して滴下した後、さらに一定時間攪拌下に加温を継続して反応を進行させてもよい。また、ある種のモノマーをさきに一時に添加しておいてから別種のモノマー、開始剤を別々に一定時間を要して滴下した後、さらに一定時間攪拌下に加温を継続して反応を進行させることも必要に応じて行われる。

【0031】反応に先立って、ポリエステル樹脂と有機溶剤を反応機に投入し、攪拌下で昇温して樹脂を溶解させる。ポリエステル樹脂と有機溶剤の重量比は70/30~30/70重量%の範囲であることが望ましい。この場合の重量比は、ポリエステル樹脂とラジカル重合性単量体の反応性や溶剤溶解性を考慮して、重合工程中均一に反応が行えるように調節されるべきである。

【0032】ポリエステル樹脂及びラジカル重合性単量体を溶解し、グラフト重合の反応媒体となる有機溶剤としては、上記化合物を溶解する能力を有し、しかも沸点が50~250℃の水溶性有機溶剤から構成されることが好ましい。ここで水溶性有機溶剤とは、20℃における水に対する溶解性が少なくとも10g/L以上、望ましくは20g/L以上であるものをいう。沸点が250℃を越えるものは、あまりに蒸発速度がおそく、被膜の乾燥時にもこれを十分に取り除くことができないので不適当である。また沸点が50℃以下では、それを溶媒としてグラフト重合を実施する場合、50℃以下の温度でラジカルに解裂する開始剤を用いねばならないので取扱上の危険が増大し、好ましくない。

【0033】かかる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、イソアミルアルコール、sec-アミルアルコール、tert-アミルアルコール、シクロヘキノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の

$$\left[ (W_1 - W_2) / W_1 \right] \times 100 \quad (\%) \quad (3)$$

ただし、 $W_1$  はグラフト重合に供したポリエステル樹脂の重量(g)であり、 $W_2$  はGPCチャートから算出される未反応のポリエステル樹脂の重量(g)である。

【0036】ラジカル重合性単量体が芳香族化合物を含有しない場合は、250nm以上の紫外線波長の吸収を検出すれば、GPCチャート上の未反応のポリエステル

エーテル類、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸-3-メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等のエステル類、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体、さらには、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシブタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドを例示することができる。これらの溶剤は単一でも、また2種以上を混合しても使用できる。

【0034】本発明で用いられるラジカル重合開始剤としては、良く知られた有機過酸化物類や有機アゾ化合物類を利用する。すなわち有機過酸化物としてベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシビバレート、有機アゾ化合物として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等を例示することができる。これらのラジカル開始剤の使用量は、ラジカル重合性単量体の総量に対して0.2~10重量%が好ましく、0.5~7重量%がより好ましい。0.2重量%未満ではグラフト重合体が十分に進行しない傾向にあり、10重量%を越えるとグラフト重合体中のアクリル樹脂の分子量が低く、良好な水分散体に導くことが難しい。

【0035】グラフト重合におけるグラフト効率は、一般に100%に到達し得ない。本発明においても、該グラフト重合体は本発明の目的を損なわない範囲においてこの非グラフト重合体を含有してもよい。本発明者らは、ポリエステル樹脂に注目し、グラフト重合後の未反応のポリエステル樹脂とグラフト重合体とが前記GPCチャート上で明瞭に区別できることを利用し、下式(3)で定義されるポリエステル樹脂のグラフト化率なる値を算出してみた。

樹脂由来のピークとグラフト化合物由来のピークとの面積比から、上記グラフト化率を容易に算出することができる。また、ラジカル重合性単量体の中に芳香族化合物が含まれ、上記方法が使えない場合でも、GPC分析の際に濃度既知の内部標準物質を添加しておけば、上式(3)より容易にグラフト化率を算出することができる。

る。本発明者らが行った実験では、このグラフト化率はいずれも40～100%の範囲であり、これらの範囲では本発明の目的とする水分散体が得られた。したがってこのポリエステル樹脂のグラフト化率が40%以上であれば、本発明の目的を損なわない範囲と考えることができる。なお、未反応のポリエステル樹脂を採取し、その $^1\text{H}$ -及び $^{13}\text{C}$ -NMR（核磁気共鳴）分析等を行ったところ、その分子量分布は勿論、1分子当たりのラジカル重合性不飽和基の含有量、末端構造、構成モノマーの組成比等は、グラフト重合に供する前のポリエステル樹脂のそれと全く同じであった。

【0037】（グラフト重合体）このようにして得られるポリエステル-アクリル樹脂グラフト重合体の組成は、ポリエステル樹脂/ラジカル重合性単量体の総量の重量比が35/65～90/10重量%、好ましくは50/50～85/15重量%、特に好ましくは60/40～85/15重量%である。ポリエステル樹脂の重量比が35重量%未満であるとき、既に説明したポリエステル樹脂の優れた性能、即ち高い可撓性、各種基材への優れた密着性を十分に発揮することができず、逆にアクリル樹脂の望ましくない性能、即ち低い可撓性、光沢等を付加してしまうことになる。ポリエステル樹脂の重量比が90重量%を越えると、親水化を受け持つラジカル重合性単量体グラフト鎖のカルボキシル基量が不足し、良好な水分散体を得ることができない。

【0038】また、グラフト重合体の酸価は5～60mg KOH/gが好ましく、特に10～45mg KOH/gが好ましい。この酸価が60mg KOH/gを越えると、水分散化工程で生成する微粒子の粒径が小さくなりすぎ、貯蔵安定性が確保され難くなり、また形成される被膜の耐水性が劣る場合がある。一方、酸価が5mg KOH/g未満の場合は、親水化に寄与するカルボキシル基量が十分でなく、良好な水分散体を得ることができないことがある。グラフト重合体の酸価は、グラフト重合の際のカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体の仕込量によってほぼ決定されるものである。

【0039】（水分散化）本発明に関わるグラフト重合体は塩基性化合物で中和することが好ましく、中和することによってグラフト重合体の親水性が増大し、水分散化が容易になるばかりでなく、中和塩のイオン間の電気反発力によって、乳化剤等を使用しなくても微粒子間の凝集を防ぐことができる。塩基性化合物としては被膜形成時、あるいは硬化剤配合による焼付硬化時に揮散する化合物が好ましく、アンモニア、有機アミン類などが好適である。望ましい有機アミン化合物の例としては、トリエチルアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N、N-ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3-エトキシプロピルアミ

ン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等を挙げることができる。塩基性化合物は、グラフト重合体中に含まれるカルボキシル基に応じて、少なくとも部分中和し得る量、すなわち、カルボキシル基に対して0.2～1.5倍当量を添加することが望ましい。0.2倍当量未満では塩基性化合物添加の効果が認められず、1.5倍当量を越えると、グラフト重合体微粒子の粒径が極端に小さくなり過ぎたり、水分散体が著しく増粘する場合がある。塩基性化合物は、グラフト重合体の水媒体に接触する以前にグラフト重合体中に添加されていてもよいし、塩基性化合物があらかじめ添加された水媒体とグラフト重合体が接触して中和と水分散化が同時に進行してもよい。

【0040】水分散化は、前記グラフト重合の反応生成物を高速攪拌下の水媒体中に投入し、攪拌を続けることで水分散体を得る自己乳化法、あるいは、液状の前記反応生成物中に高速攪拌下に水媒体を投入し、W/OエマルジョンからO/Wエマルジョンに転相して、安定な水分散体を得る転相乳化法等によって実施することができる。水媒体と接触する以前に、上記グラフト重合の反応生成物より有機溶剤を除去しておいてもよいが、反応生成物を液状で水分散化工程に供することが作業上、あるいは水分散体の性能の点からも望ましい態様である。なお、本発明でいう水媒体とは、水または水と前記水溶性有機溶剤及び/または塩基性化合物との混合物である。かかる有機溶剤は、沸点が100℃以下であったり、水と共沸可能であれば、水分散化工程中、あるいはそれに続く工程でその一部またはその全てを系外に除去（ストリッピング）することができる。

【0041】（水分散体）かかる方法にて調製された水分散体は、レーザ回折方式で測定される分散粒子の体積基準のメジアン径が0.5～2 $\mu\text{m}$ であり、かつ最大粒径が10 $\mu\text{m}$ 以下でなければならない。分散粒子の粒径に関わるこれらの条件を満足することによって初めて、本発明の目的とする水分散体の優れた貯蔵安定性が発現すると考えるべきである。事実、メジアン径が0.5 $\mu\text{m}$ 未満の水分散体では、たとえコア（ポリエステル）-シェル（アクリル）構造の水分散体が生成しても、水分散体の粘度は経時的に複雑な変化をたどるものの、全体的には明らかに低下傾向が認められる。しかも、前述のGPC分析によって測定される分散体固形分の分子量分布は、経時的に低分子量側にシフトすることが観測される。これらの事実は、水分散体のコア-シェル構造が貯蔵中に壊れ、その結果、ポリエステル樹脂部分の加水分解が引き起こされることを示唆している。一方、水分散体の体積基準でのメジアン径が2 $\mu\text{m}$ を越えたり、最大



粒径が $10\mu\text{m}$ を超えるものが存在すると、形成される被膜の光沢が低下したり、欠陥のない薄膜を形成することが困難となり、用途が制限されてしまう。上記メジアン径は $0.52\sim 1\mu\text{m}$ 、さらには $0.55\sim 0.80\mu\text{m}$ が好ましい。また最大粒径についても、 $8\mu\text{m}$ 以下、さらには $6\mu\text{m}$ 以下が好ましい。水分散体における固形分の濃度は、その使用性を考慮して $0.5\sim 50$ 重量%が好ましい。

【0042】本発明に関わる水分散体は塗料、インキ、コーティング剤、接着剤などのビヒクルとして、あるいは繊維、フィルム、紙製品の加工剤として利用される。本発明の水分散体はそのままでも使用されるが、硬化剤を配合して焼付硬化を行うことにより、高度の耐水性を発現することができる。硬化剤としては、フェノール樹脂、アミノプラスト樹脂、多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物及びその各種ブロックイソシアネート化合物、多官能アジリジン化合物等を挙げることができる。反応触媒や促進剤も必要に応じて併用することができる。本発明の水分散体には、顔料、染料、各種添加剤等を配合することができる。また、他の水性樹脂、水分散体と混合使用することができ、その加工性を向上させることができる。

【0043】さらに本発明に関わる水分散体を主剤とした塗料、インキ、コーティング剤、接着剤、各種加工剤は、ディップコート法、はけ塗り法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、各種印刷法等により均一で高光沢の被膜を形成することができる。

【0044】

【作用】本発明のグラフト重合体の水分散体は、ポリエステル-アクリル樹脂グラフト重合体から実質的になる微粒子の水分散体であって、特に、(1)高分子量のポリエステル樹脂を使用するため、形成される被膜にポリエステル樹脂の長所である優れた可撓性、各種基材への優れた密着性等を付与できる、(2)ポリエステル樹脂の合成やグラフト重合の際に副反応やゲル化等が起こり難いため、均一な水分散体を容易に得ることができる。その結果として、ラジカル重合性単量体の重量比の低い範囲であっても、形成される被膜にアクリル樹脂の長所である優れた硬度、耐薬品性、耐汚染性、耐候性等を付与することができる。しかも、グラフト重合体に占めるポリエステル樹脂の重量比が高いため、上述のポリエステル樹脂由来の長所を相殺することはない。また、

(3)水分散化によって形成される微粒子のコア(ポリエステル)-シェル(アクリル)構造が安定であるため、水分散体は優れた貯蔵安定性を有す、という長所を兼ね備えた水分散体及びその製造方法を提供する点において、従来の公知の技術とは明らかに区別されるものである。従来技術のうち、グラフト重合の際、ゲル化あるいは増粘を防ぐために、例えば、特開平6-256437号公報の発明では、2種以上の有機溶剤よりなる特定

の混合溶媒を反応媒体として使用している。しかしながら本発明では、このような溶媒に関する特別な考慮は不要である。その理由については既に上述したとおりであるが、本発明ではある程度疎水性のポリエステル樹脂に限定したことによって、本来極性(親水性)の高いラジカル重合性単量体との相互作用が低下したことも、その一因と推察される。

【0045】また、上記(3)については、(a)高分子量のポリエステル樹脂を使用することで、該水分散体中のコア部のポリエステル樹脂由来の分子鎖のモビリティを低下させる、(b)疎水性のポリエステル樹脂を使用することで、コア部とシェル部との相互作用を低下させる、(c)水分散体の粒径は過度に小さくしない(粒径が小さくなるに従い、粒子の表面積は勿論小さくなるが、同一の固形分ならば、粒子の表面積の合計は粒径が小さいほど大きくなる)ことによって、粒子表面積を過大にせず、しかも、シェル部の厚みを確保することでコア部の水との接触頻度を低下させる、ことによって達成されたと考えるべきである。粒径が大きいほどシェル部の厚みが増すことは、同じ中心をもつ半径 $r$ 、 $R$ ( $r < R$ )なる2つの球を考え、半径 $r$ なる内球の体積 $V_1$ と半径 $R$ なる外球と内球に挟まれた空間の体積 $V_2$ との比 $V_2/V_1$ が一定の場合、体積 $V_2$ なるシェル部の厚み( $R-r$ )は外球の半径 $R$ に比例することからも理解することができる。

【0046】

【実施例】以下に実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例中に単に「部」とあるのは「重量部」を意味する。各分析は以下の方法に従って行った。

【0047】(1)ポリエステル樹脂の組成

$^1\text{H-NMR}$ (バリアン社製、 $300\text{MHz}$ )より求めた。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル上に帰属・定量可能なピークが認められない構成モノマーを含む樹脂については、封管中 $230^\circ\text{C}$ で3時間メタノール分解を行った後に、ガスクロマトグラム分析に供し、定量分析を行った。

【0048】(2)ポリエステル樹脂の数平均分子量  
前述したように、GPC分析(島津製作所製、溶媒：テトラヒドロフラン、紫外-可視分光光度計により検出、ポリスチレン換算)より求めた。

【0049】(3)グラフト重合体の酸価

グラフト重合により得られた生成物を、生成物中に含まれる有機溶剤の沸点以上の温度で残存物(固形分)の重量が恒量に達するまで加熱し、樹脂固形分を得、この固形分 $1\text{g}$ を $30\text{ml}$ のクロロホルムまたはジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、フェノールフタレインを指示薬として $\text{KOH}$ で滴定を行い、樹脂固形分の中和に消費された $\text{KOH}$ の $\text{mg}$ 数を酸価として求めた。

【0050】(4)水分散体の粒径

水分散体を、水分散体に含まれる水媒体と同じ組成の媒体で適当に希釈し、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-2000）により、20℃で粒度分布を測定した。希釈液の攪拌を十分に行い、粒度分布の測定結果に変化が認められなくなった時点での、体積基準のメジアン径及び最大粒径を求めた。なお、最大粒径は、各粒度分布における最大粒径フラクションの上限値を代表値とした。

【0051】(5) 水分散体の粘度

コーン・プレート型の回転粘度計（（株）レオロジ製、MR-3ソリキッドメータ）を用い、剪断速度10 sec<sup>-1</sup>、30℃での粘度を測定した。但し、水分散体のチキソ性を考慮して、回転を始めて定常状態になった時点での粘度を求めた。

【0052】(6) フィルムの密着性

PETフィルム上に水分散体を塗布、乾燥してコート層を形成させ、コート層上に、JIS Z-1522に規定された粘着テープ（幅18mm）を貼りつけ、消しゴムでこすって粘着テープを完全に粘着させた後に、粘着テープの端をPETフィルムに直角に保ち、瞬間的に引きはがし、粘着テープ面上又はPETフィルム面上における水分散体由来するコート層の有無を表面赤外分光分析（パーキン エルマー社製SYSTEM2000, Ge60° 50×20×2mmプリズムを使用）を行い、確認した。常態における密着性は粘着テープ面上を分析し、レトルト処理後における密着性はフィルム面上を分析した。また、レトルト処理後のコート層の有無は、レトルト処理後、PETフィルム面におけるコート層の有無を表面赤外分光分析して確認した。

【0053】(7) 塗膜の平滑性

目視により判定した。

【0054】(8) 塗膜の光沢

グロスメーター（堀場製作所製、グロスチェッカIG-310）で60度反射率を測定した。

【0055】(9) 塗膜の加工性

塗装鋼板を180度折り曲げ、屈曲部に発生する割れを

10倍のルーペで観察し判定した。表5中の「nT」とは、折り曲げ部に同じ板厚のものをn枚挟んだ場合でも屈曲部に割れを発生しないことを意味する。

【0056】(10) 塗膜の鉛筆硬度

鋼板の塗面をJIS S-6006に規定された高級鉛筆を用い、JIS K-5400に従って測定した。

【0057】(11) 塗膜の耐溶剤性

キシレンを含浸させたガーゼを用いて塗膜をこすり、下地が現れるまでの往復回数を記録した。

【0058】(12) 塗膜の耐熱水性

塗装鋼板を沸騰水中で2hr煮沸処理し、次式で表される光沢保持率(%)を求めた。

$$\text{光沢保持率}(\%) = (\text{処理後の光沢} / \text{初期の光沢}) \times 100$$

【0059】(ポリエステル樹脂の製造例)

ポリエステル樹脂A-1

テレフタル酸831g、イソフタル酸831g、エチレングリコール478g、ネオペンチルグリコール625gからなる混合物をオートクレーブ中で、260℃で2.5時間加熱してエステル化反応を行った。次いで触媒として二酸化ゲルマニウムを0.262g添加し、系の温度を30分で280℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1時間後に0.1 Torrとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、2時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、260℃になったところでフマル酸29gを添加し、255℃で30分攪拌しポリエステル樹脂A-1を得た。ポリエステル樹脂A-1は若干黄色味を帯びており、透明であった。樹脂の分析結果を表1に示す。

【0060】ポリエステル樹脂A-2～A-6

ポリエステル樹脂A-1と同様な方法で種々のポリエステル樹脂A-2～A-6を製造した。各樹脂の分析結果を表1に示す。

【0061】

【表1】

ポリエステル樹脂		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
酸成分a) (%)	TPA	50.0	50.3	68.9	68.8	68.8	65.3	41.2	40.2
	IPA	50.8	51.7		32.0	32.0		58.0	59.0
	SEA			32.0	32.0	32.0	35.5		
	ADA								
	合計	102.8	104.0	102.6	104.5	102.8	102.5	102.6	103.4
アルコール成分 (%)	FMA	2.1							2.6
	ITA		2.0					1.8	
	MAA			1.8	3.7		1.7	1.6	1.6
	OLA					1.8			
	STA								
合計		100	100	100	100	100	100	100	100
数平均分子量		3,500	7,500	10,000	5,800	10,000	10,000	8,500	8,300
構成モノマーの平均炭素数		6.24	6.19	5.46	5.57	5.48	4.74	5.61	5.54
ラジカル重合性不飽和基の平均含有量(個/分子)		0.92	0.69	0.88	0.99	0	0.89	1.19	1.44

a) TPA: テレフタル酸, IPA: イソフタル酸, SEA: セバシン酸, ADA: アジピン酸, FMA: フマル酸, ITA: イタコン酸, MAA: 無水マレイン酸, OLA: オレイン酸, STA: ステアリン酸  
 b) EG: エチレングリコール, NPG: ネオペンチルグリコール, BAO: 2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン

#### 【0062】ポリエステル樹脂A-7

テレフタル酸698g, イソフタル酸964g, 無水マレイン酸17.6g, エチレングリコール838g, 2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン600gからなる混合物をオートクレーブ中で、260℃で2.5時間加熱してエステル化反応を行った。次いで二酸化ゲルマニウム0.266gを添加し、系の温度を30分で280℃に昇温し、その後、系の圧力を徐々に減じて1時間後に0.1Torrとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、1.5時間後に系を窒素ガスで常圧に戻し、系の温度を下げ、260℃になったところでイタコン酸26gを添加し、250℃で30分攪拌を続け、淡黄色透明のポリエステル樹脂A-7を得た。樹脂の分析結果を表1に示す。

#### 【0063】ポリエステル樹脂A-8

0.1Torrでの重縮合反応を1.5時間から2時間に延長し、イタコン酸に代えてフマル酸33.7gを解重合反応時に添加する以外はポリエステル樹脂A-7と同じ条件で製造を行い、表1に示すようなポリエステル樹脂A-8を得た。

#### 【0064】ポリエステル樹脂A-9

イタコン酸26gを、他のモノマー成分と共にオートク

レーブ中に仕込んでエステル化反応を行った以外は、ポリエステル樹脂A-7と同様にポリエステル樹脂A-9を製造した。但し、重縮合反応は0.3Torrの減圧状態で進めたが、0.3Torr到達30分後には、発泡現象と共に系の著しい増粘が認められた。そこで、窒素ガスを用いて系の圧力を0.6Torrに調整し、さらに30分間この条件で重縮合反応を行ってポリエステル樹脂A-9を得た。得られた淡褐色透明樹脂の粉末2gを、m-クレゾール及びフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの等重量比混合溶媒100gにそれぞれ添加し、室温で48時間攪拌したが、どちらの場合も1g以上の不溶物が残存した。

#### 【0065】実施例1

攪拌器、温度計、還流装置及び定量滴下装置を備えた反応容器に、ポリエステル樹脂A-1 150g、メチルエチルケトン200gを投入し、70℃に加熱、攪拌し樹脂を溶解した。樹脂溶解後このポリエステル溶液に、メタクリル酸4gとアクリル酸エチル46gの混合物と、アゾビスジメチルバレロニトリル2.8gを50gのメチルエチルケトンに溶解した溶液とを0.2ml/minの速度で添加し、さらに2時間、攪拌を続けた。反応液から分析用のサンプリング(2g)を行った後

に、卓上型ホモディスパー（特殊機化工業（株）製、TKロボミックス）を用いて系を6,000rpmで撹拌し、これに、上記サンプリングによるグラフト重合の反応生成物の酸価から求めた系中に含まれる全カルボキシル基量の0.8倍当量に相当するN,N-ジメチルエタノールアミンを含む蒸留水600gを約10g/minの速度で滴下し、さらに30分間撹拌を続けて転相乳化を行った。その後、105℃に調整された油浴中で加熱しながら撹拌を続けることで、系中のメチルエチルケト

ンを完全に除去した。メチルエチルケトンの完全な除去は溶剤臭の有無及び系の温度変化を観測することで確認した。その後、水浴中で撹拌を続けることで系を冷却し、均一乳白色で固形分濃度33重量%の水分分散体B-1を得た。グラフト重合の生成物及び水分分散体の分析結果を表2に示す。

【0066】

【表2】

		実 施 例					比 較 例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
水分分散体		B-1	B-2	B-3	B-4	B-8	B-5	B-6	B-7
原料ポリマー樹脂		A-1	A-2	A-3	A-7	A-1	A-5	A-6	A-1
グラフト重合体固形分の酸価 (mgKOH/g)		20	22	15	20	44	15	15	73
水分分散体	外観	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	樹脂沈殿が生成	乳白色	乳白色
	粒径(μm)	0.65	0.63	0.53	0.73	0.70	—	0.70	0.43
	最大粒径(μm)	2.01	2.01	2.01	2.41	2.41	—	2.41	2.01
	粘度(cps)	80	90	90	70	130	—	120	130
	40℃、150日 外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	—	二層に分離	二層に分離
貯蔵後の 粘度		80	70	70	80	120	—	—	—

【0067】実施例2～4及び比較例1～2

ポリエステル樹脂A-1の代わりに種々のポリエステル樹脂を用い、実施例1と同様にしてグラフト重合及び転相乳化を試みた。グラフト重合の反応生成物及び水分分散体の分析結果を表2に示す。なお、比較例1では、転相乳化の際に、樹脂の一部が凝集して塊状物が生成した。そして、これはその後の工程でも再分散化されず、最終的には沈殿となった。

【0068】比較例3

メタクリル酸を20g、アクリル酸エチルを30g使用する以外は実施例1と同じ条件でグラフト重合及び転相乳化を行い、水分分散体B-7を得た。グラフト重合の生成物及び水分分散体B-7の分析結果を表2に示す。

【0069】実施例5

実施例1と同様の反応容器にポリエステル樹脂A-1 100g、3-メチル-3-メトキシブタノール130gを投入し、110℃に加熱、撹拌して樹脂を完全に溶解した。樹脂溶解後、このポリエステル溶液に、アクリル酸10g、スチレン40g、アクリル酸ブチル10g、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル20g、N-ブトキシメチルアクリルアミド20g、アゾビスイソブチロニトリル2.2g、過酸化ベンゾイル6.5gの混合物を3時間かけて滴下し、さらに2時間、撹拌を続けた。そして反応液から分析用のサンプリング(2g)を行い、固形分の酸価を測定したところ、44mgKOH/gであった。そこで、これより算出される、残りの反

応液中に含まれる全カルボキシル基量の1.05倍当量に相当するトリエチルアミンを、45℃に保温中の反応液に添加、混合した。そして、これを、卓上型ホモディスパーを用いて7000rpmで撹拌している蒸留水240g中に、約10g/minの速度で滴下し、さらに30分間、撹拌を続け、固形分濃度37重量%の均一な自己架橋性の水分分散体B-8を得た。該水分分散体の性能評価の結果を表2に示す。

【0070】比較例4

ポリエステル樹脂A-8を用いる以外は実施例5と同じ条件でグラフト重合を試みた。その結果、反応中に反応液の増粘が認められ、最終的に反応液はゲル状態となった。

【0071】比較例5

特開平6-256437号公報の実施例に開示された方法に従って、次に述べるようにポリエステル樹脂の合成及び水分分散体の調製を行った。

【0072】(ポリエステル樹脂A-10の製造)ジメチルテレフタレート932g、ジメチルイソフタレート932g、ネオペンチルグリコール802g、エチレングリコール886g及びテトラ-n-ブチルチタネート1.04gをオートクレープに仕込み、160℃～220℃まで4時間かけてエステル交換反応を行った。次いでフマル酸46gを加え、200℃から220℃まで1時間かけて昇温し、エステル化反応を行った。次いで255℃まで昇温し、反応系を徐々に減圧したのち0.2

Torrの減圧下で1.5時間反応させた後、無水トリメリット酸38gを加え、窒素下220℃で1時間攪拌しポリエステル樹脂A-10を得た。得られたポリエステル樹脂は淡黄色透明で、その組成は以下の通りであった。

テレフタル酸	47.7モル%
イソフタル酸	47.5モル%
フマル酸	3.9モル%
トリメリット酸	2.0モル%
ネオペンチルグリコール	49.1モル%
エチレングリコール	50.9モル%

【0073】(水分散体B-9の製造) 攪拌器、温度計、還流装置と定量滴下装置を備えた反応容器にポリエステル樹脂A-10 150gとメチルエチルケトン112gとイソプロパノール38gを投入し、65℃で加熱、攪拌し樹脂を溶解した。樹脂が完全に溶解した後、このポリエステル溶液に、メタクリル酸35gとアクリル酸エチル15gの混合物と、アゾビスジメチルバレロニトリル2.4gを50gのメチルエチルケトンに溶解した溶液とを0.2ml/minで滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。反応溶液から分析用サンプリング(2g)を行い、固形分の酸価を測定したところ、130mg KOH/gであった。残りの反応溶液は、実施例1に従って蒸留水600gとトリエチルアミン50gの混合

物を添加して転相乳化及び有機溶剤の除去を行い、均一で乳白色の水分散体B-9を得た。該水分散体の粒径は、体積基準のメジアン径が0.31 $\mu$ m、最大粒径が0.97 $\mu$ mであり、粘度は60cpsであった。

【0074】該水分散体の40℃での貯蔵安定性については、60日後では外観、粘度ともに変化は認められなかったが、120日後には2層に分離していた。そこで、これを振とうして再分散させたところ、粘度は40cps以下であった。また40℃で静置2日後には再び2層に分離していた。

#### 【0075】実施例6～7

製造後、室温で保存1週間以内の水分散体B-1(実施例6)またはB-8(実施例7)を、安田精機(株)製、フィルムアプリータNo542-AB(バーコーター)を用い、乾燥膜厚が1 $\mu$ mとなるように市販の二軸延伸PETフィルム(厚み15 $\mu$ m)に塗布した。そしてこれを60℃で2分間、引き続き150℃で5分間、乾燥し、常態及びレトルト処理(125℃、30分)後の各コートフィルムにおけるコート層とPETフィルム間の密着性をそれぞれ評価した。また、40℃で60日貯蔵した上記水分散体についても、これを塗布し、密着性試験を行った。結果を表3に示す。

#### 【0076】

#### 【表3】

		実施例6	実施例7	比較例6	比較例7
水分散体		B-1	B-8	B-10	B-11
室温、7日 以内貯蔵	常態の密着性(粘着テープ面上)	無	無	有	有
	レトルト処理後のコート層の有無	有	有	有	有
	レトルト処理後の密着性(フィルム面上)	有	有	無	無
40℃、60 日貯蔵	常態の密着性(粘着テープ面上)	無	無	有	有
	レトルト処理後のコート層の有無	有	有	無	有
	レトルト処理後の密着性(フィルム面上)	無	有	測定せず	無

#### グラフト重合体由来するピークの有無

#### 【0077】比較例6

(水分散体B-10の製造) ポリエステル樹脂A-4を用いる以外は実施例5と同じ条件で自己架橋性の水分散体B-10を調整した。グラフト重合体固形分の酸価及び得られた水分散体の分析結果を表4に示す。

#### 【0078】

#### 【表4】

水分散体		B-10	B-11
原料ポリエステル樹脂		A-4	A-1
グラフト重合体固形分の酸価 (mgKOH/g)		42	42
水分散体	外 観	乳白色	乳白色
	平均径( $\mu\text{m}$ )	0.68	0.54
	最大粒径( $\mu\text{m}$ )	2.01	2.01
	粘度(cps)	110	150
	40℃、60日貯蔵後 外 観	変化なし	変化なし

【0079】(フィルムへの密着性) 実施例6と同様にしてPETフィルムへの密着性試験を行った。結果を表3に示す。

#### 【0080】比較例7

(水分散体B-11の製造) ポリエステル樹脂A-1 60g、3-メチル-3-メトキシブタノール90g、アクリル酸ブチル50gを使用する以外は実施例5と同じ条件で、固形分濃度39重量%で自己架橋性の水分散体B-11を調整した。グラフト重合体固形分の酸価及び得られた水分散体の分析結果を表4に示す。

(フィルムへの密着性) 実施例6と同様にしてPETフィルムへの密着性試験を行った。結果を表3に示す。

#### 【0081】実施例8

水分散体B-1の固形分100部に対して、メラミン樹脂(日立化成工業(株)製、メラミン620)を25固形部、酸化チタン(石原産業(株)製、タイペークR-930)を100部、ガラスビーズ250部を配合したものをペイントシェーカーで1時間振とう分散した。次いで、これをボンデ鋼板(日本テストパネル大阪(株)製、0.8×70×150mm)上に塗布し、70℃で5分間予備乾燥を行った後、150℃で20分間焼付けを行い、膜厚約25 $\mu\text{m}$ の硬化塗膜を得た。得られた硬化塗膜の性能を表5に示す。

#### 【0082】

【表5】

	実施例			比較例	
	8	9	10	8	9
原料水分散体	B-1	B-4	B-8	B-6	B-10
平滑性	良好	良好	良好	良好	良好
光沢	86	88	84	84	80
加工性	2T	4T	3T	2T	6T
鉛筆硬度	H	2H	2H	H	H
耐溶剤性	>100	80~90	>100	<70	<70
耐熱水性	96	88	98	60	62

#### 【0083】実施例9~10及び比較例8~9

水分散体B-1の代わりに種々の水分散体を使用する以外は実施例8と全く同様にして塗料及び硬化塗膜を得た。得られた硬化塗膜の性能を表5に示す。

#### 【0084】

【発明の効果】本発明のグラフト重合体の水分散体は、1) 外部添加された乳化剤を含まず、有機溶剤を含まないか、あるいは、その含有量が十分に低減されている、2) 高固形分濃度であっても長期の貯蔵安定性に極めて優れる、3) 形成される被膜の性能が、ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂の長所を併せもつというすべての要件を満足し、特に、固形分酸価が60mgKOH/g以下のグラフト重合体から形成される水分散体は、40℃の環境下であっても150日以上もの長期保存が可能である。したがって、本発明のグラフト重合体の水分散体は、塗料、接着剤、インキ、コーティング剤等のビヒクルとして、あるいは繊維、フィルム、紙製品等の各種加工剤等の分野で広く使用することができる。また、本発明の製造方法によれば、ポリエステル樹脂の合成あるいはグラフト重合の際に、副反応やゲル化、増粘等を引き起こすことなく、前記水分散体の製造が容易であり、しかも、水分散化の際には粗大粒子が生成せず、均一な水分散体を製造することが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 畑 喜代美

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内